

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656020

研究課題名(和文)ハイブリッド型液晶性無機ナノ粒子を用いた新規な複合系ER流体の開発

研究課題名(英文)Development of a novel complex ER fluid based on hybrid liquid crystalline inorganic nano-particles

研究代表者

花崎 知則 (HANASAKI, Tomonori)

立命館大学・生命科学部・教授

研究者番号：80278217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では新規な表面修飾金ナノ粒子および表面修飾シリカナノ粒子の合成に成功した。その際、導入した液晶基はSide-onタイプのものでSide-endタイプのもつを用いた。得られた化合物について、それぞれDSC測定ならびにPOM観察によりそれらの相転移挙動を明らかにした。また、これらと低分子液晶である5CBとの相溶性についても明らかにした。さらに表面修飾金ナノ粒子については、その5CB混合系におけるER効果の測定にも成功し、一定の知見を得た。特に、Side-onタイプのメソゲン基を用いた場合には、当初の研究目的であった分散系ER流体と均一系ER流体との複合化に、一定の成果を得たと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Novel liquid crystalline gold nano-particles and silica nano-particles have been synthesized in this study. The structures of liquid crystalline ligands used here were a side-on type and a side-end one. The phase transition behavior of these compounds has been studied by a differential scanning calorimetry and a polarizing optical microscope observation. The miscibility of the surface modified inorganic nano-particles with the low molar mass liquid crystal, 5CB, has been also studied. Furthermore, the ER effect of the surface modified gold nano-particles dispersed in 5CB was measured. The characteristics of a dispersed type ER fluid was observed for the composite of the side-on type surface modified gold nano-particles with 5CB in addition to the characteristics of a homogeneous ER fluid.

研究分野：有機材料化学

キーワード：ER fluid nano-particle liquid crystal

1. 研究開始当初の背景

機能性材料としての応用が期待されつつも広く実用化されるに至っていない物質は数多く、ER(電気粘性)流体もその一つである。ER 流体とは電場印加により粘度が可逆的に変化する流体であり、機械力の伝達や制御、機械的エネルギーのダンピングなど、様々な用途への応用が期待されている。

ER 流体は、分散系 ER 流体と均一系 ER 流体とに大別される。分散系 ER 流体は、シリカ粒子などのマイクロメートルオーダーの誘電性微粒子(分散粒子)をシリコンオイルなどの絶縁油(分散媒)に分散させた流体であり、一方、均一系 ER 流体は、液晶のように電場印加により分子やドメインが配向して異方性を示す流体である。前者の分散系 ER 流体は、電場印加により分極した分散粒子が絶縁油中で電極間にブリッジを形成し、それらの分散粒子間に働く静電引力により流体の粘度が増大する。分散系 ER 流体はピンガム流動、すなわち塑性流動を示し、電場印加による粘度変化は大きく、応答速度も速い。しかし分散粒子による電極の損傷や分散粒子の沈降など、分散粒子に由来する問題があり、狭い電極間には適応できない。一方、液晶に代表される後者の均一系 ER 流体はニュートン流動を示す。また、均一系 ER 流体は粒子を含まないことから、分散系 ER 流体に認められるような電極の損傷や分散粒子の沈降といった粒子に由来する問題はなく、潤滑油的に狭い電極間での使用が可能である。しかし、高分子液晶では粘度変化は大きいが応答速度は遅く、一方、低分子液晶では応答速度は速いが粘度変化は小さく、いずれにも一長一短がある。

以上のように、分散系 ER 流体および均一系 ER 流体のいずれにおいても実用化するには問題点が存在し、その応用は未だ限定的である。したがって、ER 流体が広く応用されるには、さらなるブレイクスルーが求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、これまでにない優れた性能を有する ER 流体の開発を目的とし、これまで個別に研究が行われてきた分散系 ER 流体と均一系 ER 流体とのそれぞれの特徴を併せ持つ新規な ER 流体の開発を目指した。具体的には、無機ナノ粒子の表面に液晶基を化学的に結合させ、これを低分子液晶媒体中に分散させることにより、新規な ER 流体(以下「複合系 ER 流体」と呼ぶ)を得、その ER 特性と発現機構とを明らかにするとともに、得られた複合系 ER 流体の実用化を目指すこととした。

本研究で目的とした、無機ナノ粒子表面に液晶基を結合させたものを液晶媒体中に分散させた系では、均一系 ER 流体に分散系 ER 流体の性質をも付与することができると期待される。さらに、無機ナノ粒子を有機化合

物である液晶基でコーティングすることで、分散系 ER 流体の短所であった電極表面の損傷や分散粒子の沈降といった粒子に由来する問題を抑制することが期待でき、さらにナノ粒子を用いることから狭い電極間での使用も可能になると予想される。また、液晶基でコーティングすることで、コア粒子として誘電体だけでなく導体の金属粒子を用いることも可能となることが期待される。

本研究の開始当初における到達目標は、種々の液晶基と、コアとなる無機ナノ粒子との組み合わせにより、新規な複合系 ER 流体を系統的に多数合成し、それらの ER 効果について明らかにすることとした。また得られた結果から、複合系 ER 流体における ER 効果の発現機構を解明するとともに、その実用化を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、無機ナノ粒子とこれに導入する液晶基との結合方法として、side-end タイプと side-on タイプとの両方について検討することとした。side-end タイプとは、図1に示すように、液晶相発現に本質的な役割を演ずる原子団であるメソゲン基の一端にメチレン鎖などの柔軟鎖を導入し、これを介して無機ナノ粒子に結合させるものである。一方、side-on タイプとは、図2に示すように、メソゲン基の側方にメチレン鎖を導入し、これを介して無機ナノ粒子に結合させるものである。

液晶基の具体的な構造として、いずれのタイプの場合もメソゲン基にはベンゼン環を2~4個有する構造とし、電場応答性を持たせるためにその一端にシアノ基もしくはフルオロ基(フッ素原子)を導入した。Side-end タイプの場合には他端にはメチレン鎖を導入し、その末端に無機ナノ粒子との結合基としてSH基(金ナノ粒子用)、もしくはジメチルエトキシシリル

基(シリカナノ粒子用)を導入した。

一方、

side-on

タイプの場合には、

メソゲン基の他端

にはアルキル鎖を

導入する

とともに、

メソゲン基側方にメチレン鎖を結合させ、そ

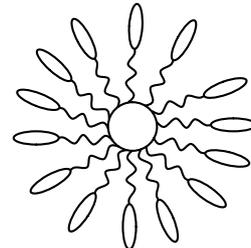


図1 Side-end タイプの液晶性無機ナノ粒子

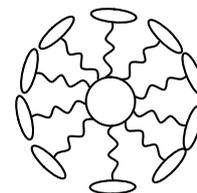


図2 Side-on タイプの液晶性無機ナノ粒子

の末端に Side-end タイプと同様の結合基を導入した。

これらの液晶性基を導入する無機ナノ粒子には金ナノ粒子およびシリカナノ粒子を用いることとし、それぞれに液晶基を導入した表面修飾無機ナノ粒子を合成した。

以上により得られた液晶基、およびこれらを導入した表面修飾無機ナノ粒子について、それぞれ示差走査熱量計を用いた熱測定 (DSC 測定) ならびに試料温度制御装置を取り付けた偏光顕微鏡による組織観察 (POM 観察) を行い、それらの相転移挙動を明らかにした。

また、これらの表面修飾無機ナノ粒子をそれぞれ分散媒となる低分子液晶に分散させた系について、表面修飾無機ナノ粒子と低分子液晶との相溶性を検討するとともに、得られた混合系について DSC 測定および POM 観察を行い、それらの液晶性を検討した。さらに、それぞれの混合系における ER 効果の検討を行った。

4. 研究成果

(1) Side-end タイプの表面修飾金ナノ粒子

コアとなる無機ナノ粒子には金ナノ粒子を、導入する液晶基には Side-end タイプのシアノピフェニル誘導体 (以下 SH-100CB と略記する) を、分散媒となる低分子液晶には 4'-シアノ-4'-ペンチルピフェニル (以下 5CB と略記する) を用いた系について種々の検討した。

まず、SH-100CB とともに非液晶性のデカンチオールを導入した表面修飾金ナノ粒子 (以下 GNP-DT-100CB と略記する) を合成し、これと 5CB との相溶性を検討した。ここで、非液晶性のデカンチオールを同時に導入したのは、5CB との相溶性の制御を目的としたものであり、その導入率を系統的に変化させた化合物を合成した。また、比較対象試料として、デカンチオールのみを金ナノ粒子に導入したのも合成した。

その結果、デカンチオールのみを被覆した金ナノ粒子は 5CB との相溶性が悪く、SH-100CB の導入率を増加させることにより相溶性が向上することが明らかとなった。さらに、デカンチオールを 50% 含む GNP-DT-100CB (50%)、ならびに非液晶基としてヘキササンチオールを液晶基とともに導入した表面修飾金ナノ粒子 (GNP-HT-100CB) では、等方相およびネマチック相のいずれにおいても、分散媒である 5CB と高い相溶性を示すことがわかった。

これらの表面修飾金ナノ粒子と 5CB との混合試料では、等方相-ネマチック相転移の際の組織変化は 5CB 単独の場合とは異なったが、透明点および相の変化はいずれにおいても確認されなかった。

また、これらの表面修飾金ナノ粒子と 5CB との混合試料における ER 効果を検討した結果、混合系における ER 効果には表面修飾金

ナノ粒子の凝集状態が大きく影響していることが明らかとなった。具体的には、表面修飾金ナノ粒子と 5CB との相溶性が悪い場合の混合系では、電場印加下において 5CB 単独の場合には認められない擬塑性流動が観察された。一方、5CB との相溶性が高い表面修飾金ナノ粒子を用いた場合の混合系では、表面修飾金ナノ粒子の濃度の増加に従って基底粘度の増加が観察された。

混合系における ER 効果について、さらに詳細に検討するために、SH-100CB とデカンチオールとを金ナノ粒子に導入した GNP-DT-100CB を種々の濃度で 5CB と混合した系について ER 効果の測定を行った。その結果、20wt% の添加率の場合において、5CB 単独の場合と比較して、電場印加下で大きな降伏応力、粘度増加、およびシエアシニングを示し、電場印加により GNP-DT-100CB が高次構造を形成している可能性が示唆された。

一方、5CB との相溶性が高かった GNP-HT-100CB、すなわちヘキササンチオールを SH-100CB とともに導入した系では、相溶性が悪い系と同様に擬塑性流動を示した。この系における POM 観察の結果から、5CB 中の表面修飾金ナノ粒子の凝集による構造形成によってせん断応力の増加が生じたものと推察された。

以上に示したように、表面修飾金ナノ粒子に Side-end タイプのメソゲン基を導入することでホスト液晶である 5CB への相溶性を高めることに成功し、さらに、無電場時においてニュートン流動、電場印加時において分散系 ER 流体に認められるような擬塑性流動の発現を確認した。すなわち、当初の研究目的であった、分散系 ER 流体と均一系 ER 流体の複合化について一定の成果を得たと考えられる。

(2) Side-on タイプの表面修飾金ナノ粒子

メソゲン基として 3 環系のピフェニルベンゾエートを用い、その一端にシアノ基を、他端にオクチルオキシ基を導入し、さらにそのメソゲン基の側方に、エーテル結合によりデカンチオールを導入した化合物 (以下 3rLC[CN]) を合成し、これを金ナノ粒子に導入した表面修飾金ナノ粒子 (以下 GNP-3rLC[CN])、およびこれをヘキササンチオールとともに金ナノ粒子に導入した表面修飾金ナノ粒子 (以下 GNP-C6-3rLC[CN]) を合成することに成功した。それぞれについて TG 測定を行った結果、GNP-3rLC[CN] および GNP-C6-3rLC[CN] には、それぞれ 45wt% および 31wt% の割合で有機物が被覆していることが分かった。

これらの表面修飾金ナノ粒子のそれぞれについて、POM 観察および DSC 測定を行った結果、いずれも液晶性は観察されなかった。これは、被覆しているメソゲン基の液晶相の発現温度範囲が狭いこと、ならびにメソゲン基の被覆率が低いことが原因であると考え

られる。

さらに、上述の Side-on 型メソゲン基の末端極性基をフルオロ基としたもの (3rLC[F])、さらに 4 環系でシアノ基を持つもの (4rLC[CN]) および 4 環系でフルオロ基を持つもの (4rLC[F]) を、それぞれ金ナノ粒子に導入することにも成功した。

これらによって得られた表面修飾金ナノ粒子と 5CB との混合試料について、それぞれ ER 効果を検討した。その結果、これらの混合系の電場印加下における流動特性は、いずれも Side-end タイプの表面修飾金ナノ粒子の場合と異なり、ニュートン流動を示すことが明らかとなった。すなわち、これらの系では分散型 ER 流体としての特性は確認できなかった。しかし、3 環系で末端にシアノ基を有する場合には 5CB ときわめて高い相溶性を示したことから、これを用いた系では、さらに表面修飾金ナノ粒子の含有量を増加させることが可能であり、さらなる ER 効果の向上が期待される。

(3) 表面修飾シリカナノ粒子

無機ナノ粒子としてシリカナノ粒子を用い、これに Side-end タイプのメソゲン基としてシアノピフェニル誘導体 (DMEUS-110CB) とウンデシル基とを導入した表面修飾シリカナノ粒子 (Silica-DMEUS-110CB) の合成に成功した。¹H NMR 測定の結果、シリカナノ粒子に導入されたメソゲン基とウンデシル基との割合は 1:4 であり、熱重量分析の結果、シリカナノ粒子 1 粒子あたり、メソゲン基が 16 個、ウンデシル基が 66 個導入されたことが明らかとなった。また、得られた表面修飾シリカナノ粒子 (Silica-DMEUS-110CB) について DSC 測定と POM 観察とを行った結果、液晶性は観察されなかった。また、分散媒として用いた 5CB との相溶性は悪く、またその混合系における相転移挙動は 5CB 単独の場合と同様であった。

一方、Side-on タイプのメソゲン基として 3 環系のピフェニルベンゾエートを用い、その一端にシアノ基を、他端にオクチルオキシ基を導入し、さらにそのメソゲン基の側方に、エーテル結合によりウンデシル基を導入した化合物をシリカナノ粒子に導入した表面修飾シリカナノ粒子 (Silica-D11) の合成にも成功した。得られた Silica-D11 について熱重量分析を行った結果、1 粒子あたり 61 個のリガンドが導入されていることがわかった。また、DSC 測定および POM 観察の結果、一定の温度範囲において複屈折性が観察された。すなわち、およびで述べた表面修飾金ナノ粒子の場合と異なり、単独で液晶相を発現する可能性が示唆された。したがって、シリカナノ粒子に導入するリガンド数を変化させる、もしくは非液晶性のウンデシル基を同時に導入するなど、今後、この系について系統的な研究を行うことで、より明確な液晶相を発現する表面修飾金ナノ粒子を得る

ことが可能であると考えられる。さらに、Silica-D11 は分散媒である 5CB との相溶性が高く、十分に分散することがわかった。

これらの系では、いずれも収量の関係から ER 効果の測定は行えなかった。しかし、特に 5CB との相溶性が高く、かつ単独で液晶相が発現している可能性のある Silica-D11 においては、上述の表面修飾金ナノ粒子とは異なる ER 効果の発現が期待される。

以上に述べたように、本研究では表面修飾金ナノ粒子および表面修飾シリカナノ粒子の合成にそれぞれ成功し、DSC 測定ならびに POM 観察によりそれらの相転移挙動を明らかにした。また、それらと低分子液晶である 5CB との相溶性についても明らかにした。さらに表面修飾金ナノ粒子については、その 5CB 混合系における ER 効果の測定にも成功し、一定の知見を得た。特に、Side-on タイプのメソゲン基を用いた場合には、分散系 ER 流体と均一系 ER 流体との複合化に成功した。本研究により得られたこれらの成果は、表面修飾無機ナノ粒子の ER 効果に関する今後の研究に大きく寄与するものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

Kosuke Kaneko, Yoshihiro Ujihara, Kodai Oto, Takeshi Hashishin and Tomonori Hanasaki, Electric-Field-Induced Viscosity Change of a Nematic Liquid Crystal with Gold Nanoparticles, ChemPhysChem, 査読有, Vol.16, No.5, 2015, pp.919-922, DOI:10.1002/cphc.201402850

[学会発表](計 6 件)

飯塚 祐太, 金子 光佑, 花崎 知則, 液晶性金ナノ粒子の合成とその低分子液晶分散系における ER 効果, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)
氏原 由博, 大戸 広大, 金子 光佑, 花崎 知則, Side-on 型メソゲン基を有する液晶性金ナノ粒子の合成および物性, 2014 年日本液晶学会討論会, 2014 年 9 月 8 日, くにびきメッセ (島根県・松江市)
森 彩乃, 渡邊 修平, 金子 光佑, 小島 一男, 花崎 知則, 液晶基を導入させたシリカナノ粒子の合成と物性, 2014 年日本液晶学会討論会, 2014 年 9 月 8 日, くにびきメッセ (島根県・松江市)
氏原 由博, 大戸 広大, 金子 光佑, 花崎 知則, Side-on 型メソゲン基を有する表面修飾金ナノ粒子の合成とその物性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県・名古屋市)
Kosuke KANEKO, Yoshihiro UJIHARA, Kodai OTO, and Tomonori HANASAKI,

Electro- rheological effect of gold nanoparticles capped with mesogens dispersed in low molecular weight liquid crystal, 12th European Conference on Liquid Crystals, 2013年9月23日, Rhodes(Greece)

氏原 由博, 大戸 広大, 金子 光佑, 花崎 知則, 液晶基を有する金ナノ粒子の低分子液晶混合系における ER 効果, 2013年日本液晶学会討論会, 2013年9月8日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

花崎 知則 (HANASAKI, Tomonori)

立命館大学・生命科学部・教授

研究者番号: 80278217

(2) 研究分担者

金子 光佑 (KANEKO, Kosuke)

立命館大学・生命科学部・助教

研究者番号: 30469192